

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑪ Offenlegungsschrift
DE 36 12340 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 36 12 340.4
㉑ Anmeldetag: 11. 4. 86
㉒ Offenlegungstag: 15. 10. 87

⑤ Int. Cl. 4:
C 01 B 31/06

C 01 B 33/32
C 30 B 23/00
B 01 J 23/02
B 01 J 31/12
// B 01 D 7/02

Verfahren zur Herstellung von
Diamant

DE 36 12340 A 1

㉗ Anmelder:
Knapp, Wilhelm, 8393 Wehrheim, DE

㉘ Erfinder:
gleich Anmelder

㉙ Verfahren für Diamantwachstum

Ein nach J. B. Hannay verbessertes »Verfahren für Diamantwachstum« bei Temperaturen von ca. 750°C, jedoch unter atmosphärischem Druck und Zersetzung von chemisch reinem CH_4 statt Benzin. Außerdem unter Verwendung von Mg_2SiO_4 oder $\text{MgNi}_2\text{SiO}_4$ oder $\text{MgFe}_2\text{SiO}_4$ vorzugsweise Li_4SiO_4 als Katalysator statt Li. Derselbe in Form von Cluster, sowie als Parakristalle. Die Wachstumsdiamanten sind auf einem mit flüssigem O_2 gekühlten, durch Laserbestrahlung auf der Oberfläche zusammengebackenem Katalysator aufgelegt; wobei die Wachstumsdiamanten durch die Bestrahlung mit Kohlebogenlampen die C-Atome anregen. Infolge der erniedrigten Zersetzungstemperatur des CH_4 durch den Katalysator ist die Lebensdauer der angeregten C-Atome verlängert, wobei der Anlagerungsweg durch die unmittelbare Bestrahlung der Wachstumsdiamanten im Bereich der Molekülschwingungen liegt. Nachdem die Kohlebogenlampen in einer CH_4 - bzw. C_2H_2 -Atmosphäre brennen, werden auch die H-Atome im Kristallisator durch die Spektrallinien der H-Atome angeregt. Im angeregten Zustand bildet der H keine Zwischenprodukte im Kristallisator.

DE 36 12340 A 1

Patentanspruch

Verfahren für Diamantwachstum unter annähernd atmosphärischem Druck, durch Überleiten von CH_4 über Diamanten, dadurch gekennzeichnet, daß

1. als Katalysator SiO_4 -Anionen mit Mg^{2+} - und/oder Fe^{2+} - und/oder Ni^{2+} - vorzugsweise Li^+ -Kationen im Kristallisor angeordnet sind;
2. die Innenwand des Kristallisors dünn mit Li_4SiO_4 beschichtet ist;
3. der Katalysator in Form von Parakristallen im Kristallisor eingesetzt ist;
4. der Katalysator in Form eines feinen Pulvers als Cluster im Kristallisor eingesetzt ist;
5. als Katalysator eine Li_4SiO_4 -Schmelze durch Spinddüsen gepreßt, in Leitkanälen zu einem dünnen Band geformt, durch im Ultraschallbereich synchron gegeneinander schwingende Zungen zerstäubt und in einem expandierten CO_2 -Strom abgeschreckt wird;
6. eine stöchiometrische Mischung von flüssigem Li und feinstem Si- und/oder SiO_2 -Pulver in einem O_2 -Wirbel zu Li_4SiO_4 reagiert und in flüssigem O_2 abgeschreckt wird;
7. die Cluster in Schichten in den Kristallisor eingefüllt und jeweils durch Laserimpulse zu einer mit feinen Kanälen versehenen porösen Masse gebacken werden;
8. während der Aufheizphasen der Kristallisor mit chemisch reinem CH_4 gespült wird;
9. bei Erreichen der Dissoziationstemperatur dem CH_4 eine geringe Menge eines Lithiumalkyls, vorzugsweise LiCH_3 beigemischt ist;
10. die mit geringem Überdruck unten in den Kristallisor einströmenden Gase durch einen Verteiler, durch den Katalysator an die auf ihm liegenden Diamanten, über die obere geriffelte Stirnfläche der Rohrwand in den darüber gestülpten Becher und dessen untere Platte zur Wiederverwendung abgesaugt werden;
11. die auf dem Katalysator liegenden Wachstumsdiamanten von Kohlebogenlampen allseitig bestrahlt werden;
12. axial in den Kohleelektroden ein Li-Draht angeordnet ist;
13. ein Gebläse oben in das Hüllgefäß des Kristallisors He oder CH_4 bläst, unten über einen Kühler und Filter absaugt;
14. mehrere Kristallisatoren abwechselnd mit den Kohlebogenlampen übereinander über eine Bodenplatte angeordnet, an eine Stegleitung angeschlossen und mittels einer Haube und einer Dichtung auf der Bodenplatte gasdicht abgedeckt sind, wobei alle Leitungen durch die Bodenplatte gasdicht hindurchgeführt sind;
15. in einem Zyklon mittels eines tangential einströmenden He-Gasstroms Staubteilchen von Si, SiO_2 , Li_2O in der Primärdüse hoch angereichert mit O_2 zu Li_4SiO_4 reagieren und als Cluster in Form von Parakristallen im flüssigen O_2 abgeschreckt werden;
16. nachstellbare Elektroden aus einer gepreßten Mischung von Li_2O , SiO_2 und Li als Bindemittel durch Berührung gezündet, auf wenige

mm Abstand gehalten, verdampfen und im flüssigen O_2 unter Bildung von Li_4SiO_4 -Cluster als Parakristalle auf SiO_2 niedergeschlagen und abgeschreckt werden.

Beschreibung

Die Herstellung von Diamanten erfolgt heute durch Umwandlung von Graphit unter hoher Temperatur (ca. 1200°C). Im Ultrahochdruckverfahren bei ca. 80 000 at. Die Synthese wurde erst bei Anwesenheit von Ni ermöglicht. Die hierzu nötigen Pressen sind aufwendig und teuer. Die nach diesem Verfahren hergestellten Diamanten haben nur geringe Abmessungen, besitzen keine einheitliche Struktur, splintern leicht, ihr Gehalt an Fremdstoffen liegt bei 15%, ist demnach bedeutend höher als bei Carbonados.

Es wurden vielfach Versuche unternommen, Diamanten auf direktem Wege herzustellen. Das heißt aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, deren Atomradien mit $0,778 \text{ \AA}$, dem des Diamanten entsprechen. Auf diesem Wege stellt J. B. Hannay durch thermische Zersetzung von Benzin unter Anwesenheit von Li und wechselnden Mengen von Knochenöl, in auf dunkler Rotglut erhitzten Stahlbomben, Diamantsplitter her. 12 dieser Diamanten wurden dem britischen Museum zur Prüfung und Aufbewahrung übergeben. Der Kohlenstoffgehalt dieser Exemplare beträgt 97,85%. Die optische und röntgenologische Untersuchung war positiv. In neuerer Zeit stellte man fest, daß diese Diamanten dem äußerst seltenen ultraviolett durchlässigen Typ zuzuordnen sind.

Wissenschaftlern der Case Western Reserve University in Cleveland, Ohio synthetisierten Diamanten, indem sie CH_4 in einem Vakuum von 0,001 at. bei einer Temperatur von 1080°C an Diamantkristalle anlagerten. Die Keime wuchsen um 0,5% in der Stunde. Auf Grund der geringen Wachstumsgeschwindigkeit, als Folge der niedrigen Gaskonzentration, ist dieses Verfahren mit dem obengenannten nicht konkurrenzfähig.

Dem Professor Boris Derjargin und seinen Mitarbeiter gelang die Diamantsynthese unter atmosphärischem Druck, in dem sie ein aliphatisches Kohlenwasserstoffgas in einem Quarzglas Kolben den Strahlen einer starken Xenonlampe aussetzen. Unter dem Mikroskop konnten sie das Wachstum von Diamanten als fadenförmige Äste beobachten.

In Südafrika findet man Diamanten in Primärlagerstätten, den Pipes, im verwitterten $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ Olivin eingeschlossen.

In Fe-Ni-haltigen Meteoriten wurden ebenfalls Diamanten gefunden.

Demnach sind Li-, Mg-, Fe- und Ni-Ionen als Katalysatoren für die Diamantsynthese geeignet. Ihre 2S^1 , 3S^2 , 4S^2 Valenzelektronen bilden kugelförmige Elektronenwolken, die das angeregte C^* -Atom des Diamanten stabilisieren. Ihre Atomradien von $0,78 \text{ \AA}$ entsprechen dem des Diamanten. Olivin kommt als Katalysator deshalb in Betracht, weil seine SiO_4 -Anionen eine Tetraederstruktur aufweisen, in deren Lücken die Li^+ - und/oder Mg^{2+} - und/oder Fe^{2+} - und/oder Ni^{2+} -Kationen sitzen. Während die zweiwertigen Ionen nur die Hälfte der SiO_4 -Gitterplätze besetzen, schirmen die Li^+ -Ionen die SiO_4 -Anionen besonders gut ab, weil sie alle Lücken im Tetraedergitter ausfüllen. Die Ionisierungsenergie von Li ist mit 5,4 eV gering. Es besitzt nur 1 Valenzelektron und geht leicht in den positiv geladenen Zustand über. Die deformierende Wirkung der Kationen steigt mit wachsender Ladung und abnehmendem Ionenradius.

Die Deformierbarkeit der Anionen mit dem Ionenradius und der Ladung. Die Wirksamkeit des Katalysators erhöht sich um ein Vielfaches, wenn der Oliven als Parakristall die Oberflächenenergie erhöht und durch feinste Verteilung der Moleküle zu Cluster die Katalysatoroberfläche groß ist, die kohlenstoffabgebenden Gase über enge, poröse Kanäle im Katalysator mit dem staubförmigen Katalysator in innige Berührung kommen. Der Kristallisor wird durch Spülen mit chemisch reinem CH_4 bei stufenweiser Temperatursteigerung von Fremdgasen wie H_2O -Dampf, O_2 , N_2 , CO_2 etc. befreit. Als C-abgebendes Gas ist chemisch reines CH_4 besonders geeignet. Das symmetrische Molekülgitter als regelmäßiges Tetraeder, der Atomradius und der Anregungszustand des C-Atoms entspricht dem des Diamanten. Durch Zugabe einer geringen Menge von LiCH_3 werden Zwischenstufen gebildet und durch Katalyse die Dissoziationstemperatur von CH_4 herabgesetzt, damit die Lebensdauer der angeregten C-Atome erhöht. Die auf dem Katalysator aufgelegten Wachstumsdiamanten werden durch die Spektrallinien des C-Atoms mittels Kohlebogenlampen allseitig bestrahlt, so daß unmittelbar an der Oberfläche der Diamanten die C-Atome angeregt und angelagert werden.

Bl. 1, Abb. 1 stellt einen Längsschnitt eines Ausführungsbeispiels eines Kristallisators dar. Die Teile sind aus Quarzglas, vorzugsweise mittels einer Elektrospritzpistole innen dünn mit Li_4SiO_4 beschichtet. 1 ist die Zuleitung, 2 die Grundplatte, 3 die Verteilerscheibe, 4 die Rohrwand, 5 der Deckel, 6 der Katalysator, 7 die Wachstumsdiamanten.

Abb. 2 zeigt die Verteilerscheibe von unten. Sie hat in der Mitte eine kreisförmige Vertiefung 8, die über strahlenförmige Kanäle 9 mit den konzentrischen Ringkanälen 10 über die angeraute Grundfläche 11 mit den Bohrungen 12 verbunden ist.

Abb. 3 stellt einen vergrößerten Ausschnitt eines Apparates zur Erzeugung von Cluster dar, der gegenüber einer Kolloidmühle einen erhöhten Zerteilungsgrad dadurch besitzt, daß die Schlagzahl um 2 Zehnerpotenzen größer ist und statt Festkörper eine Flüssigkeit zerstäubt. Im Boden 13 des Schmelztiegels befinden sich mehrere hintereinander angeordnete Spindnisen 14, aus denen die unter Druck stehende Li_4SiO_4 -Schmelze 15 durch die darunter liegenden Leitkanäle 16 fließt. Diese vereinigen sich zu einem schmalen Spalt 17; so daß die Spinnfäden zu einem dünnen Band geformt, von den beiden synchron im Ultraschallbereich gegeneinander schwingenden Zungen 18 und 19 fein zerstäubt durch den Längsspalt 20 des Düsenleitkanals in den expandierten CO_2 -Strom auf -70°C als Parakristalle zu Cluster abgeschreckt, mit dem sich bildenden CO_2 -Schnee vermischt, im Auffanggefäß abgesetzt und nachdem der Schnee verdunstet ist, in den Katalysator schichtweise eingeschüttet wird.

Bl. 2 stellt ein 2. Beispiel für den Kolloidkatalysator dar. Im Zylinder 1 ist eine stöchiometrische Mischung von auf ca. 200°C gehaltenem flüssigem Li und suspendiertem, feinstzerteiltem Si und/oder SiO_2 2, die mittels des Plungers 3 durch die Düse 4 gepreßt, mit den durch die Spiralnuten 5 und der Ringdüse 6 strömenden O_2 -Wirbel 7 zu Li_4SiO_4 -Staub sich verbindet. Der unmittelbar im Reaktionsraum 8 durch den im Behälter 9 befindlichen auf ca. -200°C gehaltenen flüssigen O_2 10 zu Parakristallen als Cluster abgeschreckt, über das Regelventil 11 im elektrostatischen Filter 12 abgeschieden und schichtweise in den Kristallisor Bl. 1, Abb. 1 geschüttet wird. Jede Schicht erhält durch Laserimpulse

unter Einwirkung eines stark abgekühlten He-Gasstroms, eine Vielzahl von feinen, porösen lotrechten Kanälen 6, die mit dem angrenzenden Katalysatorstaub eine große Berührungsoberfläche für die durchströmenden kohlenstoffabgebenden Gase bilden. Auf der obersten Schicht liegen die mechanisch und chemisch gereinigten Wachstumsdiamanten 7. Während der in Intervallen stattfindenden Aufheizphasen wird mit chemisch reinem CH_4 so lange gespült, bis alle Fremdgase und Dämpfe ausgetrieben sind. Bei Erreichen der Dissoziationstemperatur wird dem CH_4 eine geringe Menge eines Lithiumalkyls vorzugsweise LiCH_3 beigemischt. Seitlich über dem Kristallisor sind in einer Ebene mehrere z. B. 8 Kohlebogenlampen zentripetal angeordnet, (nicht dargestellt) deren Dochte aus Li-Draht bestehen. Die allseitig auf die Wachstumsdiamanten gerichteten Spektrallinien der Kohleflammbögen regen unmittelbar an der Oberfläche der Wachstumsdiamanten die C-Atome an und lagern sie, bevor sie in den Grundzustand zurückkehren können, an. Der Katalysator setzt die Dissoziationstemperatur herab und verlängert die Lebensdauer der angeregten C-Atome. Das überschüssige CH_4 strömt durch den gerieften oberen Konus der Rohrwand 4 in den über dem Kristallisor gestülpten Quarzglasbecher (nicht dargestellt) zur Wiederverwendung ab. In das den Kristallisor umhüllende Reflexionsgefäß wird oben He oder CH_4 geleitet, das die Kohlebogenflammen von der Gefäßwand fernhält. Wird CH_4 verwendet, so reagieren die C-Atome der Flammenbögen und es entsteht C_2H_2 , wodurch Rußbildung vermieden wird. Unten wird es abgesaugt über einen Kühler und Filter mittels des Umwälzgebläses wieder zugeführt.

Auf Bl. 3 ist ein Kristallisor als Teil einer Fabrikationsanlage dargestellt.

1 ist die Zuleitung, 2 das Unterteil, 3 die Verteilerscheibe, 4 das Oberteil, 5 der geriefte Auslaß, 6 der Katalysator, 7 die Wachstumsdiamanten.

Mehrere dieser Kristallisatoren sind abwechselnd mit den Kohlebogenlampen übereinander angeordnet und mit der Steigleitung verbunden. Sie werden durch eine abnehmbare Haube über die Bodendichtung gasdicht abgedeckt. Durch die Bodenplatte sind die Elektroleitungen für die Kohlebogenlampen, die Leitungen für die Temperaturfühler, die Leitungen für das Umwälzgebläse und für die Gaszuführung gasdicht hindurchgeführt.

Anmerkung. Dünne Molekülschichten von Li_4SiO_4 werden auf SiO_2 -Kerne als Cluster in Form von Parakristallen nach Beispiel 2 Bl. 2 erzeugt, wenn die Düse 4 und die Ringdüse 6 klein, der Li-Anteil gering, die O_2 -Zufuhr auf die benötigte Menge gedrosselt wird, sowie der Reaktionsraum auf ca. 5 mm^3 begrenzt und das Si nach W. Machot als reaktiver Staub hergestellt wird.

Bl. 4 zeigt 2 weitere Beispiele zur Erzeugung von Li_4SiO_4 -Cluster in Form von Parakristallen.

In Abb. 1 sind dargestellt:

1 der Kolben, 2 der SiO_2 -, Li_2O - und der kreative Si-Staub $<10\text{ }\mu\text{m}$, 3 die tangential gerichtete Düse, 4 das He zur Wirbelbildung, 5 der Primärwirbel, 6 der Mischwirbel, 7 die Wirbelsenke, 8 die Primärdüse zum Ausstoßen der 98%igen angereicherten Mischung, 9 z. B. die Zündung mit Laserstrahlen, 10 der Reaktionsraum zur Bildung von Li_4SiO_4 -Cluster als Parakristalle, 11 die Abschreckzone der Reaktionsprodukte im flüssigen O_2 , 12 die Zentraldüse zur Ableitung des He-Überschusses, 13 das Innenrohr, 14 der Rückfluß von He, 15 die Zufuhr von flüssigem O_2 , 16 der Rücklauf von He und O_2 -Gas.

Abb. 2 zeigt einen Elektroflammbogen im flüssigen

O_2

1 die nach Berührung der aus Si, Li und SiO_2 gepreßten Elektroden, die nach Abbrand auf ca. 3 mm Abstand laufend nachgestellt werden, 2 die Führungsrohre, 3 der Elektroflambogen zur Zerstäubung und Verdampfung der Elektroden, 4 die Abschreckzone der Reaktionsprodukte unter Bildung von Li_4SiO_4 -Cluster als Parakristalle auf SiO_2 , 5 die Zufuhr von flüssigem O_2 , 6 die Rückführung von O_2 -Gas.

10

15

20

25

30

35

40

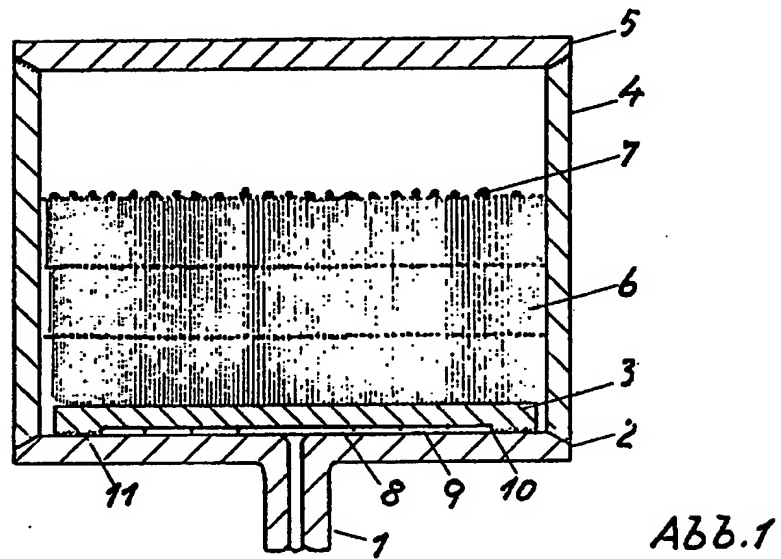
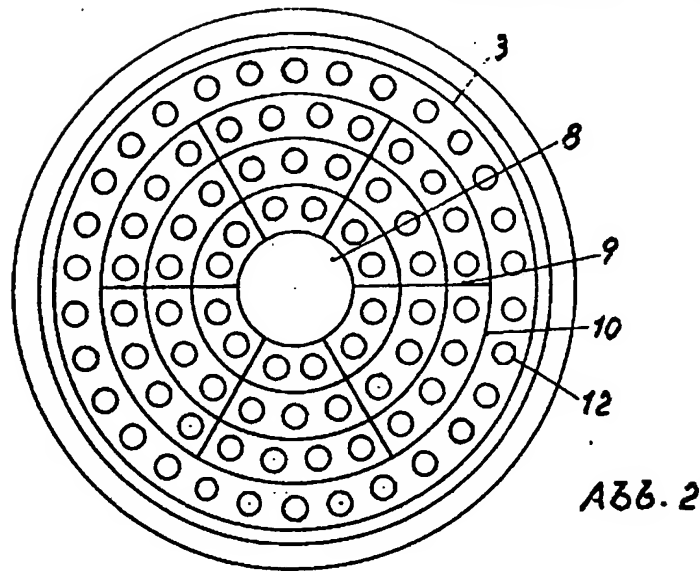
45

50

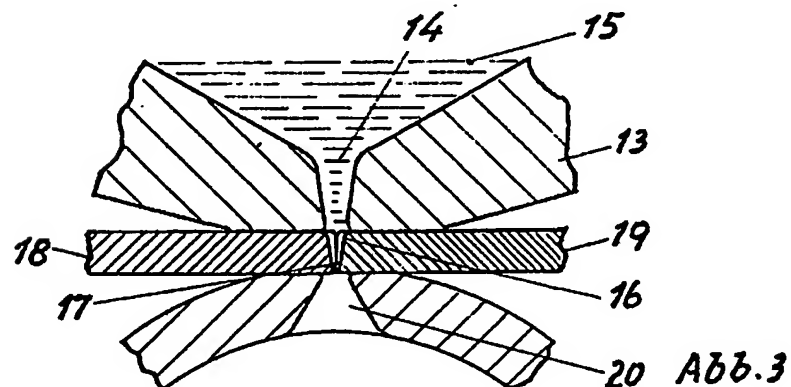
55

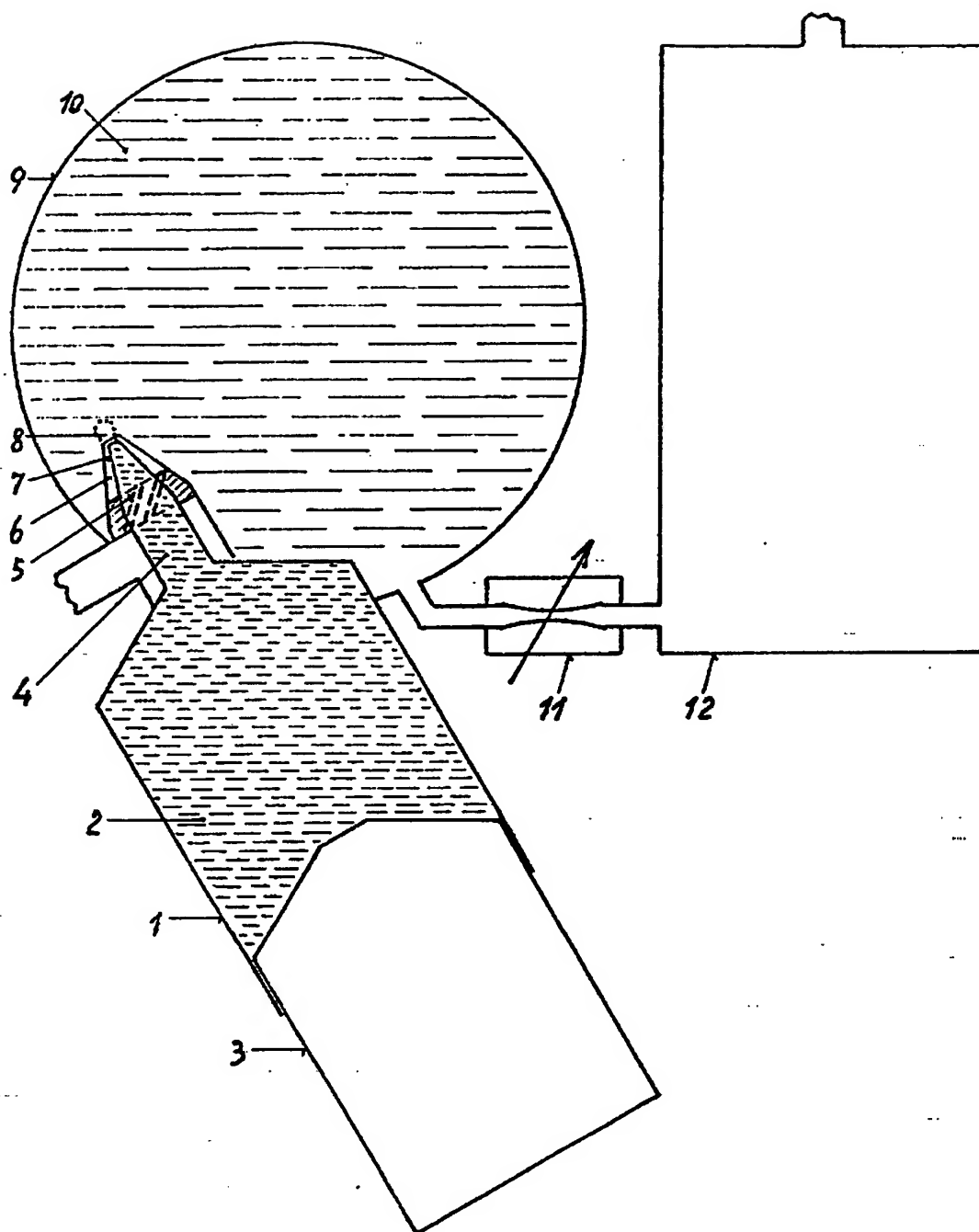
60

65

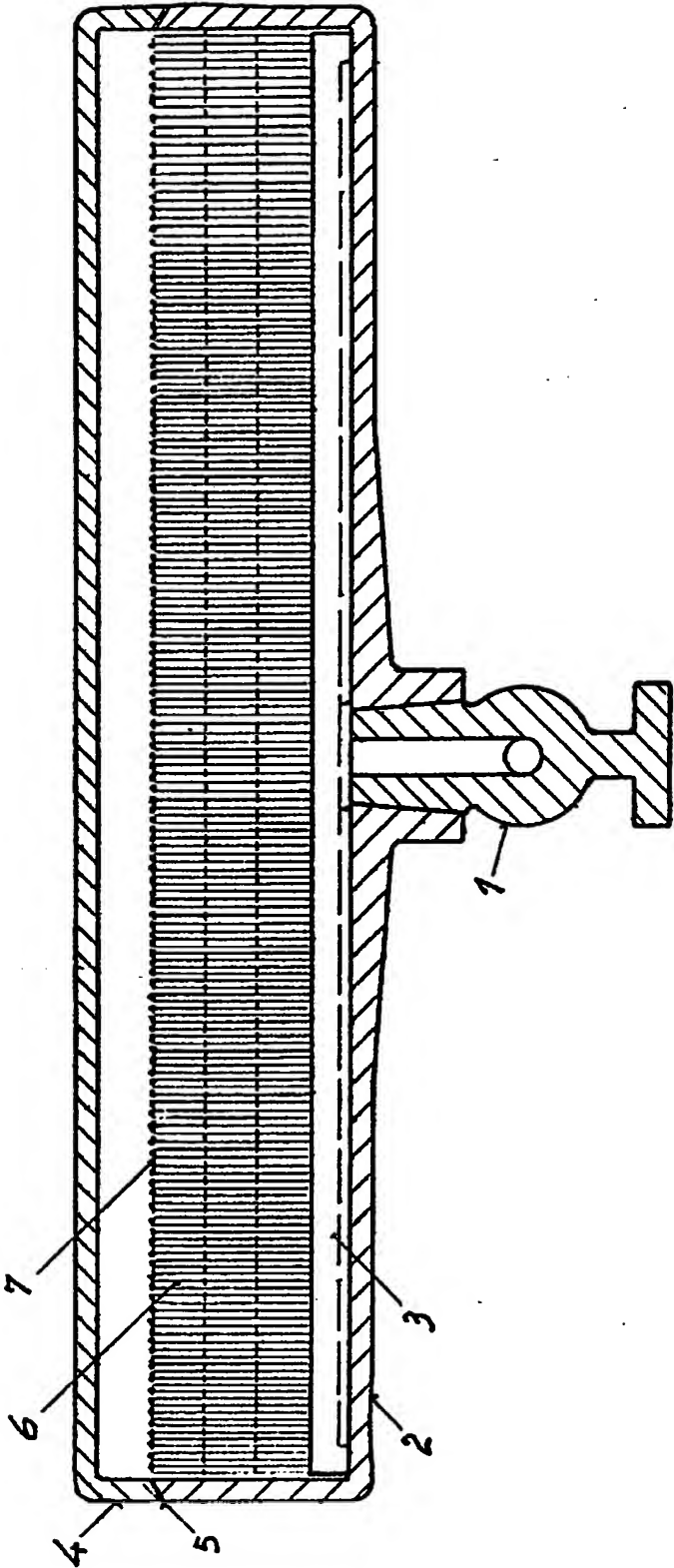


Bl. 1



*Bl. 2*

ORIGINAL INSPECTED



B1.3

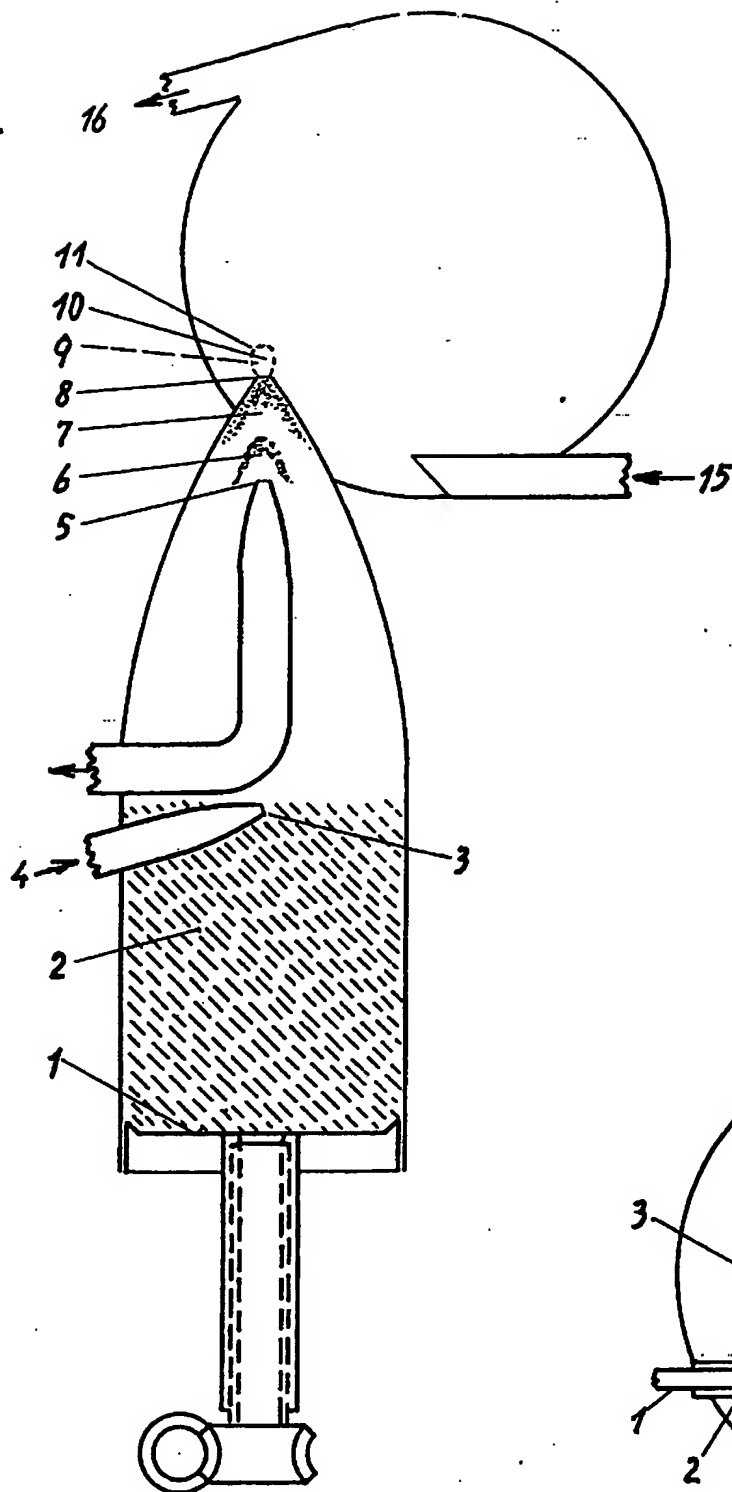


Abb. 1

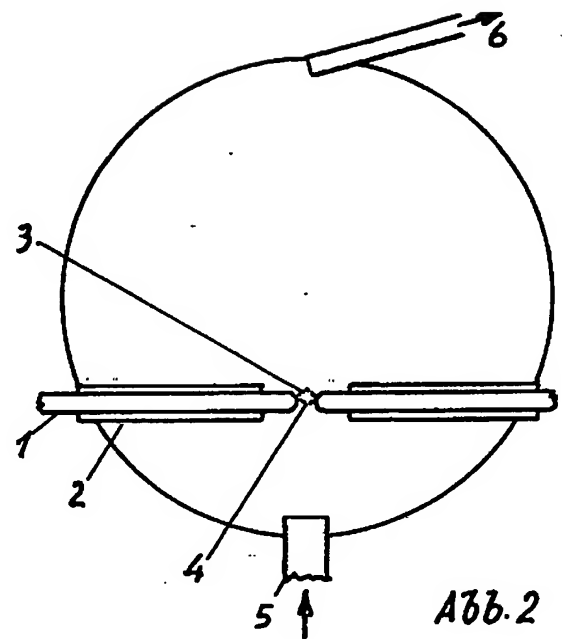


Abb. 2